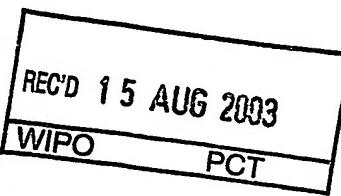


Rec'd PCT/EP 22 DEC 2004

PCT/EP 03 / 06973

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/519133



FZ

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 19 198.4

Anmeldetag: 29. April 2003

Anmelder/Inhaber: Kuraray Specialities Europe GmbH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Vernetzte Polyvinylacetale

Priorität: 04.07.2002 DE 102 30 251.0

IPC: C 08 F 8/28

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Fleut

Faust

Best Available Copy

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161
03/00
EDV-L

ks2002-05de2

25. April 2003

mai/bu

f:\b4\sp\spanm\bu000132.rtf

**Kuraray Specialities Europe GmbH
Brüningstraße 50**

D-65926 Frankfurt am Main

Vernetzte Polyvinylacetale

Vernetzte Polyvinylacetale

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, vernetzte Polyvinylacetale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Bekannt ist, Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale zusammen mit Weichmachern durch Extrusion zu Folien zu verarbeiten, die insbesondere in Verbundsicherheitsgläsern eingesetzt werden.

Zur Erhöhung des Molekulargewichtes solcher Polyvinylbutyrale wird in der EP-A-0 211 818 vorgeschlagen, sie durch stabile, intermolekulare Diacetalverknüpfungen, zu vernetzen. Die Vernetzung erfolgt dabei durch Aldehyde mit mindestens zwei Aldehydgruppen. Das Vernetzungsmittel wird dabei vor oder während der Acetalisierung der Polyvinylalkohole mit Butyraldehyd zugegeben.

Die Vernetzung von Polyvinylbutyralen mit Dialdehyden führt jedoch aufgrund der hohen Reaktivität der Aldehyde zu stark vernetzten, sehr hochmolekularen und daher teilweise unlöslichen Polyvinylbutyralen. Darüber hinaus ist die Vernetzungsreaktion aufgrund der geringen Selektivität nur schwer kontrollierbar, wodurch die Herstellung reproduzierbarer Produktqualitäten sehr schwierig ist.

In der DE-A-100 18 517 wird vorgeschlagen, Diester, insbesondere der Oxalsäure, für die Vernetzung von Polyvinylbutyralen einzusetzen. Auf diese Weise können höhermolekulare Produkte mit sehr guter Reproduzierbarkeit hergestellt werden. Nachteilig ist jedoch die Notwendigkeit, dass das Vernetzungsreagenz als Additiv vor der Folienextrusion zugegeben werden muss. Hierdurch ergeben sich wegen der Zweiphasigkeit des Systems Homogenisierungsprobleme, die eine effektive Vormischung als zusätzlichen Verfahrensschritt erforderlich machen. Außerdem bedeutet die Notwendigkeit

der Zugabe eines Vernetzers eine mögliche Fehlerquelle für den Folien-Hersteller, da Wäge- und Dosierfehler nie völlig auszuschließen sind. Ein weiterer Nachteil ist die Freisetzung von bei der Umesterung entstehenden niedermolekularen Alkoholen, die unter Umständen zu höheren, betrieblichen Sicherheitsauflagen führen können.

Ferner ist bekannt, Polyvinylbutyrale in Beschichtungsanwendungen durch Vernetzungsreagenzien zu vernetzen, deren funktionelle Gruppen mit den OH-Gruppen des Polyvinylbutyrals chemische Bindungen eingehen können. Beispiele für derartige Vernetzungsreagenzien sind Phenol-Formaldehydharze, polyfunktionelle Aldehyde, polyfunktionelle Epoxide, Epoxidharze, Melaminharze und polyfunktionelle Isocyanate. Eine Übersicht über Verbindungen, die zur Vernetzung von Polyvinylbutyralen eingesetzt werden können, gibt z.B. die Produktbroschüre „Mowital“, Ausgabe August 1997, der Clariant GmbH. Nachteilig ist auch hier die Notwendigkeit der Zugabe eines Vernetzers. Nachteilig ist darüber hinaus, dass Polyvinylbutyral nicht mit allen Vernetzungsreagenzien verträglich ist, wodurch deren Einsatzmöglichkeiten eingeschränkt sind.

In der nicht-vorveröffentlichten DE 10143190 wird beschrieben, dass sich Polyvinylbutyrale, die geringe Mengen coacetalisierter, säurefunktionalisierter Aldehyde enthalten, thermisch vernetzen lassen, ohne dass es des Zusatzes separater Vernetzungsmittel bedarf.

Nachteilig an diesen selbstvernetzenden Polymeren ist jedoch, dass zu deren Herstellung eine weitere Komponente zugegeben werden muss (Möglichkeit von Wäge- und/oder Dosierfehlern). Außerdem sind die bevorzugten säurefunktionalisierten Aldehyde gegenüber Butyaldehyd relativ teuer und weisen eine erheblich verminderte Reaktivität auf. Dies bedingt zwangsläufig schlechtere Raum/Zeit-Ausbeuten (längere Kesselbelegzeiten), höhere Energiekosten und eine stärkere Umwelt- bzw. Kläranlagenbelastung (höhere

CSB-Werte des Abwassers bedingen höhere Abgaben an den Kläranlagen-Betreiber).

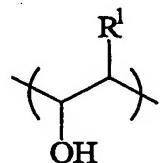
Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, vorzugsweise hochmolekulare, Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale, zur Verfügung zu stellen, die sich unter hoher Reproduzierbarkeit und ohne Zusatz eines separaten Vernetzungsreagenzes bzw. weiterer Acetalisierungs-Komponenten herstellen lassen und sich für die Erzeugung von Produkten, wie z.B. Folien und Beschichtungen, eignen. Dabei sollten die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale nicht die vorstehend beschriebenen Nachteile aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass sich Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale, die direkt an der Polymer-Kette (Backbone) gebundene Carboxylgruppen enthalten, bei relativ niedrigen Temperaturen thermisch vernetzen lassen. Dieses Ergebnis ist insofern sehr überraschend als sich die Polymer-Ketten für die zur Vernetzung führende Veresterungs-Reaktion räumlich sehr nahe kommen müssen, was wegen des hohen Platzbedarfs der ringförmigen Acetal-Fragmente einer starken sterischen Behinderung unterliegt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein vernetztes Polyvinylacetal, das aus mindestens einem Polyvinylacetal (I) erhältlich ist,

welches durch Umsetzung mindestens eines Polymers (A), das

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



(1)

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



c.) 0 bis 70,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (3)



d.) 0,1 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4)



jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (A) enthält,

mit mindestens einer Verbindung (B) der Formel (5) erhältlich ist,



indem man zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert.

Dabei sind die jeweiligen Struktureinheiten natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfasst die Struktureinheit der allgemeinen Formel (3) nicht die Struktureinheiten der allgemeinen Formel (1), (2) und/oder (4).

Der Rest R¹ stellt jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff dar.

Der Rest R² kennzeichnet Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 6

Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe, vorteilhafterweise eine Methyl- oder eine Ethylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.

Die Reste R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol, zweckmäßigerweise Wasserstoff, ein gegebenenfalls verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls eine oder mehrere Carbonsäureester-, Carbonsäureamid- und/oder Sulfonsäuregruppen enthalten kann.

Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (3) leiten sich von geradkettigen oder verzweigten Olefinen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, (Meth)acrylamiden und/oder Ethylensulfosäure ab. Dabei haben sich Olefine, insbesondere solche mit einer endständigen C-C-Doppelbindung, die vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Ethylen, als ganz besonders günstig erwiesen. Weiterhin führen auch Struktureinheiten (3), die sich von Acrylamidopropenylsulfosäure (AMPS) ableiten, erfindungsgemäß zu ganz besonders vorteilhaften Ergebnissen.

Der Rest R⁷ ist Wasserstoff, eine Carboxylgruppe (COOH) oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituent aufweisen kann..

Der Rest R⁸ bezeichnet Wasserstoff, eine Carboxylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, zweckmäßigerweise Wasserstoff oder eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl- oder eine n-Hexylgruppe, die gegebenenfalls eine oder

mehrere COOH-Gruppen als Substituent aufweisen kann. Besonders bevorzugte Reste R⁸ umfassen Wasserstoff, eine Methylgruppe und -CH₂COOH.

Die Reste R⁹ und R¹⁰ sind jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, COOH, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dabei können diese Alkyl- und Arylreste mit einer oder mehreren Carboxyl-, Hydroxyl-, Sulfonsäuregruppen und/oder Halogenatomen, wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, substituiert sein. Zu den bevorzugten Verbindungen (B) gehören Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, 2-Ethoxybutyraldehyd, Paraldehyd, 1,3,5-Trioxan, Capronaldehyd, 2-Ethylhexanal, Pelargonaldehyd, 3,5,5-Trimethylhexanal, 2-Formyl-benzoësulfonsäure, Aceton, Ethylmethylketon, Butylethylketon und/oder Ethylhexylketon. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Glyoxylsäure HCO-COOH als Verbindung (B) verwendet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich der Einsatz von Aldehyden, d. h. von Verbindungen der Formel (5) mit R⁹ = Wasserstoff und R¹⁰ = Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder eine iso-Propylgruppe, vorzugsweise von Formaldehyd und/oder n-Butyraldehyd, insbesondere von n-Butyraldehyd, ganz besonders bewährt.

Die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (2) ist vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 mol-%, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 25,0 mol-%, insbesondere im Bereich von 1,0 bis 15,0 mol-%, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2). Dabei wird gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Polymer (A) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 1,0 bis 2,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält. Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer (A) eingesetzt, welches bezogen auf die

Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 3,0 bis 7,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält. Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymer (A) eingesetzt, welches bezogen auf die Gesamtanzahl an Struktureinheiten der Formel (1) und (2) 10,0 bis 15,0 mol-% Struktureinheiten der Formel (2) enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das Polymer (A) einen syndiotaktischen, isotaktischen und/oder ataktischen Kettenaufbau besitzen. Weiterhin kann es sowohl als random- als auch als Blockcopolymer vorliegen.

Die Viskosität des Polymers (A) ist erfindungsgemäß von untergeordneter Bedeutung, prinzipiell können sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare Polymere (A) eingesetzt werden. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, dass das Polymer (A) eine Viskosität im Bereich von 1 bis 70 mPas, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 40 mPas, insbesondere im Bereich von 3 bis 30 mPas, aufweist (gemessen als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung nach Höppler bei 20°C, DIN 53015).

Die Herstellung dieser als Rohstoffe eingesetzten Polyvinylacetale (I) ist bekannt und wird zum Beispiel in der DE 10011096 für andere Anwendungen beschrieben.

Die erfindungsgemäßen, vernetzten Polyvinylacetale weisen somit die folgende Struktureinheit auf:



in der P und P' gleiche oder verschiedene Polyvinylacetal-Fragmente darstellen, die weitere gebundene Carbonsäure-Gruppen enthalten können.

Als Ausgangsmaterialien können alle dem Fachmann bekannten Polyvinylacetale (I) eingesetzt werden, die direkt an der Polymer-Kette gebundene Carboxylgruppen enthalten. Die für deren Synthese verwendeten Carboxylgruppen-haltigen Polyvinylalkohole sind in großtechnischen Mengen verfügbare Produkte, die in der Regel durch Copolymerisation von Vinylestern mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten (z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure) und nachfolgende Verseifung hergestellt werden.

Sie sind hinsichtlich ihres Molekulargewichtes in keiner Weise beschränkt, bevorzugt werden jedoch Polyvinylalkohole mit einem Molekulargewicht von mindestens 20 000 g/mol eingesetzt.

Der Gehalt an Carboxylgruppen, bezogen auf das zu vernetzende Polymere, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,01 bis 2,0 Gew.-%.

Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen (A) und (B) erfolgt vorzugsweise in mindestens einem inerten Lösungsmittel, wobei der Begriff „inertes Lösungsmittel“ für solche Lösungsmittel steht, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht den Ablauf der gewünschten Reaktion stören bzw. gar verhindern. Ein in diesem Zusammenhang besonders zweckmäßiges Lösungsmittel ist Wasser.

Weiterhin führt man die Reaktion günstigerweise in Gegenwart saurer Katalysatoren durch. Geeignete Säuren umfassen sowohl organische Säuren, wie beispielsweise Essigsäure als auch mineralische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, wobei sich der Einsatz von Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure in der Technik besonders bewährt hat. Die Durchführung der Reaktion erfolgt vorzugsweise derart, dass man die

Komponenten (A) in wässriger Lösung vorlegt, die Verbindung (B) in diese Lösung einträgt und anschließend den sauren Katalysator zutropft.

Die Reaktionstemperatur kann man über einen weiten Bereich variieren, aber häufig liegt die Temperatur im Bereich von -20,0 °C bis 100,0 °C, vorzugsweise im Bereich von 0,0 °C bis 80,0 °C. Ähnliches gilt für den Druck bei der die Umsetzung vollzogen wird. So kann die Reaktion sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck stattfinden. Vorzugsweise wird sie aber bei Normaldruck durchgeführt. Obwohl die Reaktion auch unter Luft stattfinden kann, hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als günstig erwiesen, die Umsetzung unter Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise Stickstoff und/oder Argon, durchzuführen.

Die erfindungsgemäßen, vernetzten Polyvinylacetale enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform Weichmacher. Als Weichmacher können dabei alle dem Fachmann bekannten Weichmacher eingesetzt werden. Der Weichmacher wird dabei in üblichen Mengen eingesetzt, die dem Fachmann bekannt sind. Bekannte Weichmacher für Polyvinylacetale, insbesondere für Polyvinylbutyrate sind dabei die Ester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen bzw. Oligoalkylen-Glykolethern, Phosphorsäureester sowie verschiedene Phthalate, wie sie zum Beispiel in der US-A-5 137 954 offenbart werden. Vorzugsweise eingesetzt werden jedoch die Diester von Di-, Tri- und Tetraethylenglykolen mit aliphatischen Monocarbonsäuren, Adipinsäure-Dialkylester sowie die in der nicht-vorveröffentlichten DE-A-101 00 681 beschriebenen Dibenzoate von Alkylen- und Polyalkylen-glykolen.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale, das dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein Polyvinylacetal (I), gegebenenfalls zusammen mit mindestens

einem Weichmacher, bei Massetemperaturen im Bereich von 120 bis 280°C, bevorzugt im Bereich von 140 bis 260°C, thermisch vernetzt wird.

Die thermische Vernetzung des Polyvinylacetals (I) kann dabei mit allen dem Fachmann bekannten beheizbaren Aggregaten, wie z.B. Öfen, Knetern, Extrudern, Pressen oder Autoklaven durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die thermische Vernetzung jedoch in Extrudern oder in Knetaggregaten, da diese eine gute Homogenisierung mit dem/den Weichmachern, der/die in einer bevorzugten Ausführungsform enthalten ist/sind, gewährleisten. Die Vernetzung ist dabei erkennbar an dem im Vergleich zum unvernetzten Polyvinylacetal (I) höheren Molekulargewicht des vernetzten Polyvinylacetals.

Der Grad der Vernetzung kann - je nach Anwendung - frei gewählt werden. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders zweckmäßig erwiesen, dass mindestens 10 mol-%, vorzugsweise mindestens 20 mol-%, zweckmäßigerweise mindestens 30 mol-%, insbesondere mindestens 40 mol-%, aller ursprünglich im Polyvinylacetal (I) enthaltenen Carboxylgruppen verestert werden.

Mittels der bevorzugten Extrusion lassen sich die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale in beliebiger Form herstellen. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit auch Formkörper enthaltend die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale, vorzugsweise die erfindungsgemäßen Polyvinylbutyrate. Bevorzugt ist jedoch die direkte Verarbeitung zu Folien, mit Hilfe von Breitschlitzdüsen. Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Folien. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetal-, insbesondere von Polyvinylbutyral-Folien sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Die erfindungsgemäßen Folien können dabei weitere, übliche Zusätze, wie z.B. Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe, Pigmente und/oder Antihaftmittel enthalten.

Aus den erfindungsgemäßen Folien, die die vernetzten Polyvinylacetale enthalten, können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren Verbundsicherheitsgläser hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Folien in Verbundsicherheitsgläsern.

Darüber hinaus finden die erfindungsgemäßen, vorzugsweise hochmolekularen, vernetzten Polyvinylacetale Verwendung in Beschichtungen von Substraten.

Die Beschichtungen können dabei auf den unterschiedlichsten Substraten, wie z.B. Holz, Metall, Kunststoff, Glas, Textilien, Papier, Leder sowie keramischen und mineralischen Untergründen, appliziert werden.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit auch Beschichtungen, enthaltend die erfindungsgemäßen, vorzugsweise hochmolekularen, vernetzten Polyvinylacetale.

Die Beschichtungen können dabei als weitere Bestandteile beispielsweise weitere Polymerharze, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Stabilisatoren, Haftungsverbesserer, rheologische Hilfsmittel, den pH-Wert beeinflussende Additive und Additive, die chemische Reaktionen sowohl zwischen dem erfindungsgemäßen, vorzugsweise hochmolekularen, Polyvinylacetal und anderen Polymerharzen als auch zwischen den anderen Polymerharzen untereinander katalysieren, enthalten.

Die Aufbringung der Beschichtung kann dabei sowohl als Pulver, das anschließend bei erhöhter Temperatur aufgeschmolzen und vernetzt wird, als auch aus organischer Lösung mittels dem Fachmann bekannten Beschichtungsverfahren erfolgen. Bei Anwendung aus Lösung wird das unvernetzte, Carboxylgruppen-haltige Polyvinylacetal (I), gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bindemitteln sowie gegebenenfalls mit anderen

Bestandteilen, wie z.B. Weichmachern, Pigmenten, Füllstoffen, Stabilisatoren, Haftungsverbesserern, rheologische Hilfsmitteln, im Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und dann auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Die Vernetzung erfolgt nach Abdampfen des Lösemittels. Vorzugsweise erfolgt die Vernetzung der Beschichtung in einem Temperaturbereich zwischen 120 und 280°C, insbesondere im Temperaturbereich von 140 bis 260°C. Die Vernetzungsreaktion kann im Allgemeinen durch pH-Wert senkende Additive, wie z.B. organische und/oder anorganische Säuren, unterstützt werden.

Bei Anwendung in Beschichtungen zeigt sich die Vernetzung in einer Zunahme der Lösungsmittelbeständigkeit der Beschichtung sowie einer Zunahme des Molekulargewichts im Vergleich zum unvernetzten Polyvinylacetal (I).

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung eignen sich die erfindungsgemäßen Polyvinylacetale insbesondere auch zur Herstellung ionenleitfähiger Zwischenschichten für elektrochrome Systeme.

Patentansprüche:

1. Vernetztes Polyvinylacetal, dadurch gekennzeichnet, dass es aus mindestens einem Polyvinylacetal (I) erhältlich ist,

welches durch Umsetzung mindestens eines Polymers (A), das

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



worin R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



worin R² Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6

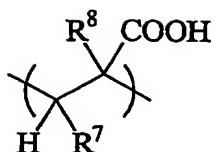
Kohlenstoffatomen darstellt,

c.) 0 bis 70,0 Gew.-% von Struktureinheiten der Formel (3)



worin R³, R⁴, R⁵ und R⁶, jeweils unabhängig voneinander Reste mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 bis 500 g/mol sind,

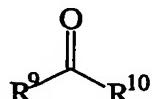
d.) 0,1 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4)



(4)

worin R⁷ und R⁸, jeweils unabhängig voneinander, Wasserstoff, eine Carboxylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, die gegebenenfalls eine oder mehrere COOH-Gruppen als Substituenten aufweisen kann,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (A) enthält, mit mindestens einer Verbindung (B) der Formel (5) erhältlich ist,



(5)

worin R⁹ und R¹⁰ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, COOH, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind,

indem man zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert.

2. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Gesamtgehalt an veresterten und nicht-veresterten Carboxylgruppen im Bereich von 0,001 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyvinylacetals, liegt.
3. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Gesamtgehalt an veresterten und nicht-veresterten Carboxylgruppen im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyvinylacetals, liegt.
4. Polyvinylacetal gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Gesamtgehalt an veresterten und nicht-veresterten Carboxylgruppen im

Bereich von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyvinylacetals, liegt.

5. Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es Weichmacher enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylacetals gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Polyvinylacetal (I), gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Weichmacher, bei Massetemperaturen im Bereich von 120 bis 280°C thermisch vernetzt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Vernetzung in einem Extruder, Knetaggregat oder einem anderen beheizbaren Aggregat durchgeführt wird.
8. Formmasse enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
9. Folie enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
10. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von Verbundsicherheitsgläsern.
11. Beschichtung enthaltend ein Polyvinylacetal gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
12. Verwendung eines Polyvinylacetals gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung ionenleitfähiger Zwischenschichten für elektrochrome Systeme.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein vernetztes Polyvinylacetal, welches sich dadurch auszeichnet, dass es aus mindestens einem Polyvinylacetal (I) erhältlich ist,

welches durch Umsetzung mindestens eines Polymers (A), das

a.) 1,0 bis 99,9 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



b.) 0 bis 99,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



c.) 0 bis 70,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (3)



d.) 0,1 bis 30,0 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (4)



jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers (A) enthält, mit mindestens einer Verbindung (B) der Formel (5) erhältlich ist,



indem man zumindest teilweise Gruppen der Formel (1) und der Formel (4) miteinander verestert. Dabei sind die Reste $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9$ und R^{10} gemäß der Beschreibung definiert.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyvinylacetals sowie seine Verwendung.